

## Water-decomposable optical brightener contg tablets - for use in combination with textile detergents and contg. brightener, potato starch, fatty acid soaps and separating agents

**Patent Number : DE2263940**

*International patents classification : C11D-003/42 C11D-017/00 D06L-003/12*

**• Abstract :**

DE2263940 A Tablet suitable for use with textile detergents contains, by wt., 1-40% of  $\geq$  one optical brightener, 59.5-95% natural potato starch, 0.2-1.5% Mg- and/or Ca soap of satd. 16-20C fatty acids, esp. Mg stearate, 0.3-3% of  $\geq$  one finely divided inorg. or mineral sepg. agent and opt.  $<3$  (0.1-2) % of a surface active wetting agent and opt. dyes or pigments and opt. bitter substances to avoid confusion with medicines. Tables are stable yet decompose in cold water in 15-30 secs. Pref. tablets have a dia. of 10-30mm, and are 2-20mm thick, and may be sealed in metal and/or plastic foil. Pref. sepg. agents are oxide of Si, Al or Mg, silicates, aluminosilicates, phosphates and carbonates of Ca and Mg.

**• Publication data :**

Patent Family : DE2263940 A 19740711 DW1974-29 \*  
FR2212426 A 19740830 DW1974-43  
ZA7309742 A 19741008 DW1975-02  
DE2263940 C 19820408 DW1982-15  
Priority n° : 1972DE-2263940 19721229; 1973DE-2321693  
19730428  
Covered countries : 3  
Publications count : 4

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL & CIE GMBH

**• Accession codes :**

Accession N° : 1974-52179V [29]

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: D11-B01 D11-B10  
D11-C F03-B01 F03-J  
Derwent Classes : D25 F06

**• Update codes :**

Basic update code : 1974-29  
Equiv. update code : 1974-43; 1975-02;  
1982-15

BEST AVAILABLE COPY

Doc. 1-3 on ss 2 from DWPI using ALL

©Derwent Information

**Optical brightening compositions for textiles - are starch contg pellets****Patent Number : BE-821550***International patents classification : C11D-003/42 D06L-003/12***• Abstract :**

BE-821550 A Pellets contg. optical brightening compsns. according to parent patent have the compsn. 1-40% by wt. optical brightener, 59.5-95% natural starch, 0.2-1.5% of magnesium and/or calcium soap of 16-20C fatty acid and 0.3-3.0% stripping agent as fine particles, pref. a colloidal silica and pref. contg. 1-25% fibrous microcrystalline cellulose, fibre length 0.001-0.5 mm, in the patent of addn. 1-5% by wt. of a carboxymethyl starch, pref. of 0.15-0.50 carboxymethyl groups per anhydroglucose unit, substitution is also present. The addition of carboxymethyl starch improves keeping qualities of the brightening compsn. compared to those of parent patent.

BE-821550 A Pellets contg. optical brightening compsns. according to parent patent have the compsn. 1-40% by wt. optical brightener, 59.5-95% natural starch, 0.2-1.5% of magnesium and/or calcium soap of 16-20C fatty acid and 0.3-3.0% stripping agent as fine particles, pref. a colloidal silica and pref. contg. 1-25% fibrous microcrystalline cellulose, fibre length 0.001-0.5 mm, in the patent of addn. 1-5% by wt. of a carboxymethyl starch, pref. of 0.15-0.50 carboxymethyl groups per anhydroglucose unit, substitution is also present. The addition of carboxymethyl starch improves keeping qualities of the brightening compsn. compared to those of parent patent.

**• Publication data :**Patent Family : BE-821550 A 19750428 DW1975-20 \*

DE2354096 A 19750515 DW1975-21

FR2249165 A 19750627 DW1975-33

ZA7406951 A 19741014 DW1976-03

CH-597343 A 19780331 DW1978-15

AT7408636 A 19790715 DW1979-31

IT1046280 B 19800630 DW1980-35

DE2354096 C 19830113 DW1983-03

Priority n° : 1973DE-2354096 19731029Covered countries : 7Publications count : 8**• Patentee & Inventor(s) :**Patent assignee : (HENK ) HENKEL & CIE GMBH**• Accession codes :**Accession N° : 1975-32434W [20]**• Derwent codes :**Manual code : CPI: A08-E03C A10-E08

A10-E16 A11-C05 D11-B01 E24-A F03-

B01

Derwent Classes : A97 D25 F06**• Update codes :**Basic update code : 1975-20Equiv. update code : 1975-21; 1975-33;  
1976-03; 1978-15; 1979-31; 1980-35; 1983-  
03

## Tablets used as detergent additives - contain optical bleaches, starch, magnesium soap, cellulose and silicic acid

**Patent Number : NL7316457**

*International patents classification : C11D-003/42 D06L-003/12 D06P-000/00*

**• Abstract :**

NL7316457 A Tables for use with textile washing agents, contg. 1-40% of min. one optical bleach, 59.5-95% natural starch, 0.2-1.5% Mg- and/or Ca-soap of satd. fatty acids (16-20C) and 0.3-3.0% of min. one finely-divided inorganic- or mineral loosening agent. Optical bleaches are used are e.g. commercial (di)aminostilbenesulphonic acids for cottons, diarylpyrazolines, carbostyrls, 1,2-di-(2-benzoxaly)- or (benzimidazolyl)ethylene, benzoxalythiophene, cumarines etc. Mixtures can be used pref. loosening agent is "Acrosil" (RTM). Pref. tablets contain an extra content of micro-crystalline or short fibre cellulose. Solubilising agents at pref. 0.1-2% may be included. The tables may be used with normal washing powders contg. no optical bleaches. The same powder may then be used for white- and coloured wash. The tables are stable and packed in foil and may be included in the packets of washing powder.

**• Publication data :**

Patent Family : NL7316457 A 19740702 DW1974-29 \*

BE-808957 A 19740621 DW1974-34

DE2321693 A 19741114 DW1974-47

FR2227321 A 19741227 DW1975-08

AT7310890 A 19770215 DW1977-09

CH-585260 A 19770228 DW1977-16

DE2321693 C 19820701 DW1982-27

Priority n° : 1973DE-2321693 19730428; 1972DE-2263940

19721229; 1973DE-2354096 19731029

Covered countries : 6

Publications count : 7

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL & CIE GMBH

**• Accession codes :**

Accession N° : 1974-53155V [29]

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: D11-B01 D11-B10

D11-B11 D11-C E10-C04E E24-A E31-P

Derwent Classes : D25 E24

**• Update codes :**

Basic update code :1974-29

Equiv. update code :1974-34; 1974-47;

1975-08; 1977-09; 1977-16; 1982-27

51

Int. Cl.:

D 3/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 8 i, 1

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 263 940

Aktenzeichen: P 22 63 940.3

Anmeldetag: 29. Dezember 1972

Offenlegungstag: 11. Juli 1974

Ausstellungspriorität: —

31

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Zur Verwendung mit Textilwaschmitteln geeignete, optische Aufheller enthaltende Tablette

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Henkel & Cie. GmbH, 4000 Düsseldorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Boeck, Alexander, Dipl.-Chem.Dr.;  
Mallmann, Matthias, Dipl.-Chem. Dr.;  
Berg, Markus, Dipl.-Chem. Dr.; 4000 Düsseldorf

DT 2263940

HENKEL & CIE GMBH

Patentabteilung  
Dr. Wa./Cl

Düsseldorf, den 22.12.1972  
Henkelstr. 67

2263940

P a t e n t a n m e l d u n g  
D 4614

"Zur Verwendung mit Textilwaschmitteln geeignete,  
optische Aufheller enthaltende Tablette"

---

Es ist bekannt, daß die üblicherweise in Weißwaschmitteln enthaltenen optischen Aufheller bei wiederholter Einwirkung auf Buntwäsche, besonders solche mit pastellartigen Farbtönungen, eine unerwünschte Farbänderung bewirken können. Der Verbraucher ist daher gezwungen, Weiß- und Buntwäsche vor dem Waschen auszusortieren und mit speziellen, aufhellerfreien Mitteln zu waschen. Andererseits kann der Fall eintreten, daß die üblicherweise in einem Waschmittel enthaltenen, auf den Normalfall abgestimmten Aufhellermengen nicht ausreichen, um ein durch längeren Gebrauch oder während langdauernder Aufbewahrung vergilbtes Wäschestück bereits durch ein- oder zweimaliges Waschen in der vom Verbraucher gewünschten Weise aufzuhellen. Mit einem einheitlich zusammengesetzten Waschmittel sind diese Probleme nicht zu lösen. Vielmehr sind Hersteller und Verbraucher gezwungen, für den jeweiligen Zweck abgestimmte Waschmittel herzustellen bzw. zu verwenden.

Weiterhin haben in neuerer Zeit Waschmittel Bedeutung erlangt, in denen sogenannte Kaltbleichaktivatoren enthalten sind. Es hat sich gezeigt, daß in Waschmitteln, die Perverbindungen, Kaltbleichaktivatoren und optische Aufheller im Gemisch enthalten, während der Lagerung Zersetzungserscheinungen auftreten können. Hiervon sind insbesondere die optischen Aufheller betroffen, die oxydativ zerstört werden und dabei das Waschmittel verfärben und geruchlich verschlechtern.

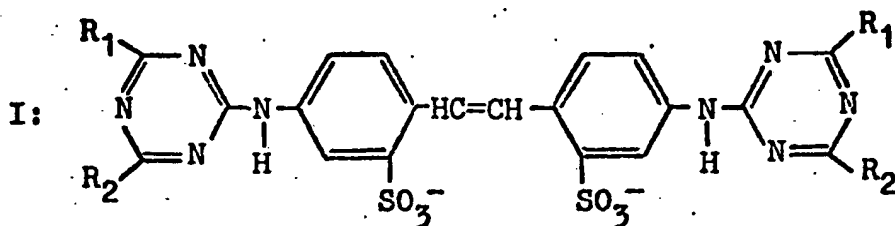
Durch die vorliegende Erfindung werden diese Nachteile vermieden. Gegenstand der Erfindung ist eine zur Verwendung mit Textilwaschmitteln geeignete Tablette, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines optischen Aufhellers, 59,5 bis 95 Gew.-% native Kartoffelstärke, 0,2 bis 1,5 Gew.-% einer Magnesium- und/oder Calciumseife von gesättigten, 16 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Fettsäuren und 0,3 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines feinteiligen anorganischen bzw. mineralischen Trennmittels.

Die Tabletten weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 10 bis 30 mm und eine Dicke von 2 bis 20 mm auf.

Die in den Tabletten enthaltenen optischen Aufheller können aus Derivaten der Aminostilbensulfonsäure bzw. der Diaminostilbensulfonsäure, der Diarylpyrazoline, des Carbo-styrils, des 1,2-Di-(2-benzoxazolyl)- oder 1,2-Di-(benzimidazolyl)-äthylens, des Benzoxazolyl-thiophens und des Cumarins bestehen.

Auch Gemische von optischen Aufhellern sind geeignet, insbesondere, wenn unterschiedliche Textilien in einem Waschbad bzw. Textilien aus Mischgeweben gewaschen werden sollen. Derartige Gemische können beispielsweise aus Kombinationen von Baumwollaufhellern des Aminostilbendisulfonsäure-Typs mit Polyamidaufhellern vom Diarylpyrazolin-Typ oder Carbo-styryl-Typs und/oder Polyester-Aufhellern bestehen.

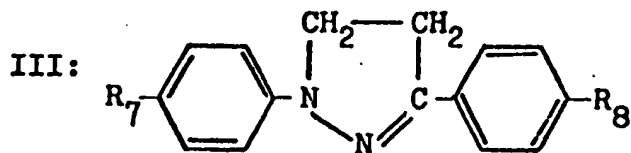
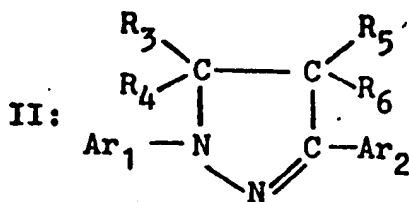
Beispiele für Aufheller aus der Klasse der Diaminostilben-disulfonsäurederivate sind Verbindungen gemäß Formel I:



In der Formel können  $R_1$  und  $R_2$  Alkoxygruppen, die Aminogruppe oder Reste aliphatischer, aromatischer oder heterocyclischer, primärer oder sekundärer Amine sowie Reste von Aminosulfonsäuren bedeuten, wobei in den obigen Gruppen vorhandene aliphatische Reste bevorzugt 1 - 4 und insbesondere 2 - 4 C-Atome enthalten, während es sich bei den heterocyclischen Ringsystemen meist um 5- oder 6-gliedrige Ringe handelt. Als aromatische Amine kommen bevorzugt die Reste des Anilins, der Anthranilsäure oder der Anilinsulfonsäure infrage. Von der Diaminostilbendisulfonsäure abgeleitete Aufheller werden meist als Baumwollaufheller eingesetzt. Es sind die folgenden, von der Formel I abgeleiteten Produkte im Handel, wobei  $R_1$  den Rest  $-NHC_6H_5$  darstellt und  $R_2$  folgende Reste bedeuten kann:  $-NH_2$ ,  $-NHCH_3$ ,  $-NHCH_2CH_2OH$ ,  $-NHCH_2CH_2OCH_3$ ,  $-NHCH_2CH_2CH_2OCH_3$ ,  $-N(CH_3)CH_2CH_2OH$ ,  $-N(CH_2CH_2OH)_2$ , Morpholino-,  $-NHC_6H_5$ ,  $-NHC_6H_4SO_3H$ ,  $-OCH_3$ . Einige dieser Aufheller sind hinsichtlich der Faseraffinität als Übergangstypen zu den Polyamidaufhellern anzusehen, z.B. der Aufheller mit  $R_2 = -NHC_6H_5$ . Zu den Baumwollaufhellern vom Diaminostilbendisulfonsäuretyp gehört weiterhin die Verbindung 4,4'-Bis-(4-phenyl-1,2,3-triazol-2-yl)-2,2'-stilbendisulfonsäure.

409828/0930

Zu den Polyamidaufhellern gehören Diarylpyrazoline der Formeln II und III:



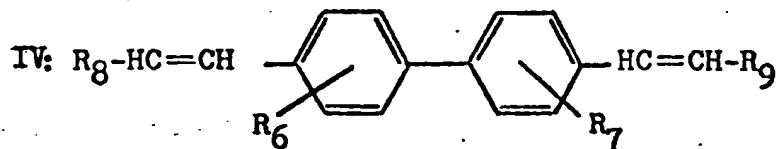
In der Formel II bedeuten R<sub>3</sub> und R<sub>5</sub> Wasserstoffatome, ggf. durch Carboxyl-, Carbonamid- oder Estergruppen substituierte Alkyl- oder Arylreste, R<sub>4</sub> und R<sub>6</sub> Wasserstoff oder kurzkettenige Alkylreste, Ar<sub>1</sub> sowie Ar<sub>2</sub> Arylreste, wie Phenyl, Diphenyl oder Naphthyl, die weitere Substituenten tragen können, wie Hydroxy-, Alkoxy-, Hydroxyalkyl-, Amino-, Alkylamino-, Acylamino-, Carboxyl-, Carbonsäureester-, Sulfonsäure-, Sulfonamid- und Sulfongruppen oder Halogenatome. Im Handel befindliche Aufheller dieses Typs leiten sich von der Formel III ab, wobei der Rest R<sub>7</sub> die Gruppen Cl, -SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> und -COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub> darstellen kann, während der Rest R<sub>8</sub> meist ein Chloratom bedeutet. Auch das 9-Cyanoanthracen ist zu den Polyamidaufhellern zu zählen.

Zu den Polyamidaufhellern gehören weiterhin aliphatische oder aromatische substituierte Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyäthyl-2-benzimidazolyl)-äthylen und 1-Äthyl-3-phenyl-7-diäthylamino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-äthylen geeignet.

409828/0930



Weiterhin können Aufheller vom Typ der Diphenyl-distyryle der Formel IV anwesend sein.



wobei jeder der Reste  $R_6$  oder  $R_7$  ein Wasserstoffatom oder einen Sulfonsäurerest darstellen kann. Wie die Reste  $R_6$  und  $R_7$ , so können auch die Reste  $R_8$  und  $R_9$  gleichartig oder voneinander verschieden sein.  $R_8$  und  $R_9$  sind Phenylreste oder substituierte Phenylreste, wobei als Substituenten die folgenden Atome oder Atomgruppen in Frage kommen: Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Alkoxyreste mit 1 - 5 C-Atomen, weiterhin Chlor, Nitril-, Carboxyl-, Sulfonsäure-, Chlorsulfonyl-, oder Sulfonamid-reste, wobei einer der Amidwasserstoffatome oder beide durch Alkylreste mit 1 - 5 C-Atomen oder Hydroxyalkylreste mit 2 - 4 C-Atomen ersetzt sein können bzw. wobei der Amidstickstoff Teil eines heterocyclischen Ringes sein kann. Bevorzugt kommen als Reste  $R_8$  oder  $R_9$  die Reste Chlorphenyl-, Nitrilophenyl-, Alkylphenyl-, Hydroxyalkylphenyl-, Alkoxyphenyl-, Carboxyphenyl-, und Sulfophenyl- in Frage, wobei alle diese Phenylreste als zweiten Substituenten noch eine Sulfonsäuregruppe enthalten können. Wie die Sulfonsäuregruppe, so können auch die Substituenten -Cl, -CN, und -COOH zweimal an einem Phenylrest vorhanden sein. Weiter gehören zu den bevorzugt in Frage kommenden Substituenten  $R_8$  und  $R_9$  die Reste Sulfamidophenyl- ( $-C_6H_4-SO_2-NH_2$ ) und Morpholinosulfophenyl- ( $-C_6H_4-SO_2-NC_4H_4O$ ).

Soweit die erfindungsgemäß einzusetzenden Aufheller Sulfonsäuren oder Carbonsäuren darstellen, werden sie bevorzugt in Form ihrer wasserlöslichen Salze der Alkalien, des Ammoniums oder der Amine bzw. Alkylolamine mit 1 - 6 C-Atomen im Molekül eingesetzt.

409828/0930

Zwecks Verbesserung der Plastifizierbarkeit enthalten die Tabletten Magnesium- oder Calciumseifen von Palmitin-, Stearin- oder Arachinsäure bzw. deren Gemische. Bevorzugt wird Magnesiumstearat in Mengen von 0,2 bis 1,0 Gew.-% verwendet. Weiterhin sind sogenannte Trennmittel anwesend, die das Ablösen der Tabletten von den Preßwerkzeugen fördern. Geeignet sind z.B. feinteilige bzw. kolloidale Kieselsäure, insbesondere das unter dem Handelsnamen "Aerosil" bekannte Präparat, ferner Aluminium- und Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate und Silikate des Calciums und Magnesiums sowie Alumosilikate bzw. diese enthaltende Mineralien, z.B. Bentonit, sowie deren Gemische. Vorzugsweise wird feinteiliges Siliciumdioxid (Aerosil) in Mengen von 0,2 bis 2 Gew.-% verwendet.

Zur Verbesserung des Lösungsvermögens können die Tabletten bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% eines Netzmittels enthalten, beispielsweise Natriumlaurylsulfat, Natriumdioctylsulfosuccinat, Natriumalkylsulfonat mit 10 bis 15 C-Atomen, Natriumalkylnaphthalinsulfonate bzw. andere oberflächenaktive Stoffe, wie sie nachstehend als Bestandteile des Waschmittels aufgeführt sind. Weiterhin können Farbstoffe bzw. Pigmente anwesend sein, um den Tabletten eine auffällige Färbung oder Sprinklung zu verleihen bzw. intensiv schmeckende, physiologisch unbedenkliche Bitterstoffe, um einer Verwechslung mit medikamentösen Tabletten vorzubeugen.

Das Mischen der vorgenannten Bestandteile und Verpressen erfolgt in üblicher Weise, ohne daß ein vorheriges Granulieren erforderlich ist. Der Preßdruck kann 100 bis 1000 kg/cm<sup>2</sup> betragen. Ein Durchmesser der Tabletten von 10 - 30 mm und eine Dicke von 2 bis 20 mm hat sich als zweckmäßig erwiesen, da Tabletten dieser Größe gut zu handhaben sind, mit genügender Geschwindigkeit in kaltem Wasser zerfallen und ausreichend groß sind, um die für das Waschen einer Wäschemenge

409828/0930

von 2 - 6 kg (übliche Füllung einer Haushaltswaschmaschine) notwendige Aufhellermenge aufzunehmen. Diese Menge ist so bemessen, daß auf 100 g Waschmittel 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 g an optischen Aufhellern zur Anwendung kommen, wofür im allgemeinen 1 bis 3 Tabletten erforderlich sind.

Die Zusammensetzung der Tabletten ist so gewählt, daß die Tablette einerseits genügend stabil ist, andererseits jedoch in kaltem Wasser eine sehr kurze Zerfallzeit von nur 15 bis 30 Sekunden besitzt. Diese Eigenschaft ist von besonderer Bedeutung, da die Einspülzeit und die in die Einspülvorrichtung eingespeiste Wassermenge bei den üblichen, vollautomatischen Waschmaschinen begrenzt sind. Die Tablette und der zudosierte Waschmittelvorrat lösen sich etwa in der gleichen Zeitspanne. Dadurch wird verhindert, daß das noch im trockenen Zustand in der Waschtrommel liegende Textilgut im Bereich des Zulaufs mit Lösungen unterschiedlicher Waschmittel- und Aufhellerkonzentration in Berührung kommt, was zu einem fleckigen Aufziehen des Aufhellers führen könnte.

Die Konfektionierung der Tabletten kann in der Weise erfolgen, daß sie in eine Metall- oder Kunststoffolie eingesiegelt und in die mit Waschmittel gefüllte Packung eingelegt oder an der Außenseite der Packung angebracht werden. Im letzteren Falle weist die Packung vorzugsweise entsprechend eingeprägte Vertiefungen zur Aufnahme der Tabletten auf.

Die Waschmittel, mit denen die Tabletten in der vorgenannten Weise kombiniert werden können, enthalten als Hauptbestandteile oberflächenaktive Waschrohstoffe, mindestens ein Aufbausalz aus der Klasse der Polymerphosphate, Waschalkalien und Sequestrierungsmittel und ggf. Perverbindungen sowie weitere übliche Waschlifsmittel und Zusatzstoffe. Die Mittel können in flüssiger, pulverförmiger, körniger oder auch stückiger Form vorliegen.

409828/0930

Als Waschrohstoffe kommen anionische Verbindungen vom Sulfonat- oder Sulfattyp in Betracht, in erster Linie Alkylbenzolsulfonate, beispielsweise n-Dodecylbenzolsulfonat, ferner Olefinsulfonate,  $\alpha$ -Sulfofettsäuren und deren Ester, primäre und sekundäre Alkylsulfate sowie die Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten höhermolekularen Alkoholen. Weitere Verbindungen dieser Klasse, die ggf. in den Waschmitteln vorliegen können, sind die höhermolekularen sulfatierten Partialäther und Partialester von mehrwertigen Alkoholen, wie die Alkalisalze der Monoalkyläther bzw. der Monofettsäureester des Glycerinmonoschwefelsäureesters bzw. der 1,2-Dihydroxypropan-sulfonsäure. Ferner kommen Sulfate von äthoxylierten oder propoxylierten Fettsäureamiden und Alkylphenolen sowie Fettsäuretauride und Fettsäureisäthionate infrage.

Weitere geeignete anionische Waschrohstoffe sind Alkaliseifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z.B. die Natriumseifen von Cocos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren bzw. gehärteten Rübölfettsäuren.

-9-

409828/0930

Die anionischen Waschrohstoffe können in Form der Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triäthanolamin, vorliegen. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten im Mittel 6 bis 16 Kohlenstoffatome.

Als nichtionische oberflächenaktive Waschaktivsubstanzen kommen in erster Linie Polyglykolätherderivate von Alkoholen, Fettsäuren und Alkylphenolen infrage, die 3 bis 30 Glykoläthergruppen und 8 bis 20 Kohlenstoffatome im Kohlenwasserstoffrest enthalten. Besonders geeignet sind Polyglykolätherderivate, in denen die Zahl der Äthylenglykoläthergruppen 5 bis 15 beträgt und deren Kohlenwasserstoffreste sich von geradkettigen, primären Alkoholen mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen oder von Alkylphenolen mit einer geradkettigen, 6 bis 14 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkylkette ableiten. Durch Anlagerung von 3 bis 15 Mol Propylenoxid an die letztgenannten Polyäthylenglykoläther oder durch Überführen in die Acetale werden Waschmittel erhalten, die sich durch ein besonders geringes Schaumvermögen auszeichnen.

Weitere geeignete nichtionische Waschrohstoffe sind die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylen-diaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten. Auch nichtionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die ggf. auch äthoxyliert sein können, sind verwendbar.

Zu den Aufbausalzen zählen die Tripolyphosphate, insbesondere das Pentanatriumtriphosphat. Die Triphosphate können auch im Gemisch mit höher kondensierten Phosphaten, wie Tetraphosphaten, oder ihren Hydrolyseprodukten, wie sauren oder neutralen Pyrophosphaten, vorliegen.

Die kondensierten Phosphate können auch ganz oder teilweise durch organische, komplexierend wirkende Aminopolycarbonsäuren ersetzt sein. Hierzu zählen insbesondere Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und Äthylendiaminotetraessigsäure. Geeignet sind ferner die Salze der Diäthylentriaminopentaessigsäure sowie der höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäuren. Diese Homologe können beispielsweise durch Polymerisation eines Esters, Amids oder Nitrils des N-Essigsäureaziridins und anschließende Verseifung zu carbonsauren Salzen oder durch Umsetzung von Polyaminen mit einem Molekulargewicht von 500 bis 10 000 mit chlor-essigsäuren oder bromessigsäuren Salzen in alkalischem Milieu hergestellt werden. Weitere geeignete Aminopoly-

carbonsäuren sind Poly-(N-bernsteinsäure)-äthylenimine und Poly-(N-tricarballylsäure)-äthylenimine vom mittleren Molekulargewicht 500 bis 500 000, die analog den N-Essigsäurederivaten erhältlich sind.

Weitere geeignete Aufbausalze sind die komplexierend wirkenden wasserlöslichen Kalium- und insbesondere Natriumsalze von höhermolekularen Polycarbonsäuren, beispielsweise von Polymerisaten äthylenisch ungesättigter Mono-, Di- und Tricarbonsäuren, wie Acrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citronensäure, Aconitsäure, Mesaconsäure und Methylenmalonsäure. Auch Copolymerisate dieser Carbonsäuren untereinander oder mit anderen copolymerisierbaren Stoffen, wie z.B. äthylenisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Äthylen, Propylen, Isobutylen und Styrol, mit äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und 3-Butencarbonsäure oder mit sonstigen äthylenisch ungesättigten Alkoholen, Äthern, Estern, Amiden und Nitrilen, wie Vinylalkohol, Allylalkohol, Vinylmethyläther, Acrolein, Vinylacetat, Acrylamid und Acrylnitril, sind brauchbar. Ebenso sind Copolymerisate aus äthylenisch ungesättigten Mono-, Di- und Tricarbonsäuren und mehreren äthylenisch ungesättigten Verbindungen unterschiedlicher Struktur geeignet.

Weiterhin können komplexierend wirkende phosphorhaltige polycarbonsaure Salze anwesend sein, z.B. die Alkalisalze von Aminopolyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäuren), Äthylendiaminotetra-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Methylenphosphonsäure, Äthylendiphosphonsäure sowie Salze der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Auch Gemische der vorgenannten Komplexierungsmittel sind verwendbar.

409828/0930

Als weitere Aufbausalze kommen sogenannte Waschalkalien in Frage, wie Alkalisilikate, insbesondere Natriumsilikat, in dem das Verhältnis von  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 3,5$  bis  $2 : 1$  beträgt, ferner Carbonate, Bicarbonate und Borate des Natriums oder Kaliums. Die Menge der alkalisch reagierenden Stoffe einschließlich der Alkalisilikate und Phosphate soll so bemessen sein, daß der pH-Wert einer gebrauchsfähigen Lauge für Grobwäsche 9 bis 12 und für Feinwäsche 6 bis 9 beträgt.

Als weiterer Mischungsbestandteil kommen Sauerstoff abgebende Bleichmittel, wie Alkaliperborate, -percarbonate, -perpyrophosphate und -persilikate sowie Harnstoffperhydrat infrage. Bevorzugt wird Natriumperborat-tetrahydrat verwendet. Zwecks Stabilisierung der Perverbindungen können die Mittel Magnesiumsilikat enthalten, beispielsweise in Mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Menge an Perborat.

Zur Textilwäsche bei Temperaturen unterhalb  $70^\circ\text{C}$  anzuwendende Mittel, sogenannte Kaltwaschmittel, können Bleichaktivatoren enthalten, die mit in Wasser  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefernden Perverbindungen Persäuren bilden. Zu den brauchbaren Aktivatoren gehören

a) die aus den DBP-Schriften 1 162 967 und 1 291 317 bekannten N-diacylierten und N,N'-tetraacylierten Amine wie z.B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylen-diamin bzw. -äthylendiamin, N,N-Diacetyl-anilin und N,N-Diacetyl-p-toluidin bzw. 1,3-diacylierten Hydantoine, wie z.B. die Verbindungen 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin und 1,3-Dipropionyl-hydantoin;

b) die aus der britischen Patentschrift 1 003 310 bekannten N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, beispielsweise die Verbindungen N-Methyl-N-mesyl-acetamid, N-Methyl-N-mesyl-benzamid, N-Methyl-N-mesyl-p-nitrobenzamid, und N-Methyl-N-mesyl-p-methoxybenzamid;

409828/0930



- c) die in der schweizerischen Patentschrift 407 387 beschriebenen N-acylierten cyclischen Hydrazide, acylierten Triazole oder Urazole wie z.B. das Monoacetylmaleinsäurehydrazid;
- d) die in der DP-Anmeldung P 17 19 574.3-43 beschriebenen O,N,N-trisubstituierten Hydroxylamine wie z.B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Methoxybenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-p-Nitrobenzoyl-N,N-succinylhydroxylamin und O,N,N-Triacetylhydroxylamin;
- e) die aus der DOS 1 801 713 bekannten N,N'-Diacyl-sulfurylamide, beispielsweise N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetyl-sulfurylamid, und N,N'-Diäthyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid;
- f) die Triacylcyanurate, beispielsweise Triacetylcyanurat und Tribenzoylcyanurat der DAS 1 294 919;
- g) die aus der schweizerischen Patentschrift 347 930 bzw. der DBP-Schrift 893 049 bzw. der DOS 1 444 001 bekannten Carbonsäureanhydride wie z.B. Benzoessäureanhydrid, m-Chlorbenzoessäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, 4-Chlorphthalsäureanhydrid;
- h) die aus der schweizerischen Patentschrift 348 682 bekannten Zuckerester, beispielsweise Glucosepentaacetat;
- i) die 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazolidine der DOS 1 801 141, beispielsweise die Verbindungen 1,3-Diformyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxy-imidazolidin, 1,3-Diacetyl-4,5-dipropionyloxy-imidazolidin;
- j) die aus der DOS 1 594 865 bekannten Verbindungen Tetraacetyl-glykoluril und Tetrapropionylglykoluril;
- k) die in der DP-Anmeldung P 20 38 106.0 beschriebenen diacylierten 2,5-Diketopiperazine wie z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-2,5-diketopiperazin, 1,4-Dipropionyl-3,6-dimethyl-2,5-diketopiperazin;

- 1) die in der DP-Anmeldung P 21 12 557.5 beschriebenen Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff bzw. 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff (2,4,6,8-Tetraaza-bicyclo-(3,3,1)-nonan-3,7-dion bzw. dessen 9,9-Dimethylderivat) insbesondere der Tetraacetyl- oder der Tetrapropionyl-propylendiharnstoff bzw. deren Dimethylderivate;
- m) die Kohlensäureester der DOS 1 444 024, beispielsweise die Natriumsalze der p-(Äthoxycarbonyloxy)-benzoesäure und p-(Propoxycarbonyloxy)-benzolsulfonsäure.

Von besonderem praktischem Interesse ist das unter j) genannte Tetraacetylglykoluril.

Bei der Aktivierung der Perverbindungen durch die genannten N-Acyl- und O-Acylverbindungen werden Carbonsäuren, wie z.B. Essigsäure, Propionsäure, Benzoesäure, frei und es empfiehlt sich, zum Binden dieser Carbonsäuren entsprechende Alkalimengen zuzusetzen. Bei wirksamen Aktivatoren ist eine Aktivierung bereits bei Einsatzmengen von 0,05 Mol Aktivator pro g-Atom Aktivsauerstoff zu erkennen. Bevorzugt arbeitet man mit 0,1 - 1 Mol Aktivator; die Menge kann allerdings auch bis 2 Mol Aktivator pro g-Atom Aktivsauerstoff gesteigert werden.

Weitere geeignete Mischungsbestandteile sind Vergrauungsinhibitoren, z.B. Natriumcelluloseglykolat, sowie die wasserlöslichen Alkalisalze von synthetischen Polymeren, die freie Carboxylgruppen enthalten. Hierzu zählen die Polyester bzw. Polyamide aus Tri- und Tetracarbonsäuren und zweiwertigen Alkoholen bzw. Diaminen.

Die Mittel können ferner Enzyme aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische enthalten. Die Enzyme können tierischen und pflanzlichen Ursprungs, z.B. aus Verdauungsfermenten oder Hefen gewonnen sein. Vorzugsweise werden aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis* und *Streptomyces griseus*, gewonnene enzymatische Wirkstoffe verwendet, die gegenüber Alkali, Perverbindungen und anionischen Waschaktivsubstanzen relativ beständig sind und auch bei Temperaturen zwischen 50° und 70°C noch nicht nennenswert inaktiviert werden.

Weitere Bestandteile, die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthalten sein können, sind Neutralsalze, insbesondere Natriumsulfat, bacteriostatische Stoffe, wie halogenierte Phenoläther und -thioäther, halogenierte Carbanilide und Alicylanilide und halogenierte Diphenylmethane, ferner Farb- und Duftstoffe.

Zur Verbesserung der Hautverträglichkeit und der Schaumbildung können Fettsäurealkylolamide, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuremono- und diäthanolamide eingesetzt werden. Mittel, die zur Verwendung in Trommelwaschmaschinen bestimmt sind, enthalten stattdessen bekannte schaumdämpfende Mittel, so z.B. gesättigte Fettsäuren oder deren Alkaliseifen mit 20 bis 24 Kohlenstoffatomen bzw. Triazinderivate, z.B. Trialkylmelamine oder propoxylierte bzw. butoxylierte Melamine sowie Paraffine und höhermolekulare Fettsäureester bzw. Triglyceride.

### B e i s p i e l

=====

Zur Herstellung der Formlinge wurden folgende Bestandteile trocken gemischt:

11,6 Gew.-% eines Aufhellers gemäß vorstehender Formel I,  
in der  $R_1$  eine Anilinogruppe und  $R_2$  eine Mor-  
pholinogruppe darstellen,

85,85 Gew.-% Kartoffelstärke

0,45 Gew.-% Magnesiumstearat

0,6 Gew.-% Aerosil

1,5 Gew.-% Na-Laurylsulfat

Das Gemisch wurde unter einem Preßdruck von ca. 500 kg/cm<sup>2</sup> zu kreisrunden Tabletten mit einem Durchmesser von 20 mm, einer Dicke von 4 mm und einem Gewicht von 1,5 g verpreßt. Die Tabletten wiesen eine gute Bruchfestigkeit auf.

Zur Prüfung der Zerfallgeschwindigkeit wurden die Tabletten in 200 ml Wasser von 18°C und 16° dH, abgefüllt in einem 400 ml fassenden Becherglas, eingeworfen. Nach einer Ruhezeit von 10 Sekunden wurde mittels eines Magnetrührers die Lösung durchmischt. Die Länge des mit Teflon umhüllten Rührstabs betrug 30 mm, die Dicke 7 mm und die Umdrehungszahl 500 pro Minute. Die Tabletten waren nach insgesamt 15 Sekunden, d.h. 5 Sekunden nach Ingangsetzen des Rührwerks, vollkommen zerfallen und die Inhaltsstoffe gelöst bzw. dispergiert.

Die Tabletten wurden in eine Metallfolie eingesiegelt und in die Waschmittelpakete eingelegt.

P a t e n t a n s p r ü c h e  
=====

1. Zur Anwendung mit Textilwaschmitteln geeignete Tablette, gekennzeichnet durch einen Gehalt an 1 bis 40 Gew.-% mindestens eines optischen Aufhellers 59,5 bis 95 Gew.-% native Kartoffelstärke, 0,2 bis 1,5 Gew.-% einer Magnesium- und/oder Calciumseife von gesättigten, 16 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Fettsäuren und 0,3 bis 3,0 Gew.-% mindestens eines feinteiligen anorganischen bzw. mineralischen Trennmittels.
2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erdalkalimetallseife aus Magnesiumstearat besteht.
3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trennmittel aus der Klasse der Oxide des Siliciums, Aluminiums und Magnesiums sowie der Silikate, Alumosilikate, Phosphate und Carbonate des Calciums und Magnesiums besteht.
4. Mittel nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Tabletten bis zu 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Gew.-% eines oberflächenaktiven Netzmittels enthält.
5. Mittel nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Tablette einen Durchmesser von 10 bis 30 mm und eine Dicke von 2 bis 20 mm aufweist.
6. Mittel nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Tabletten Farbstoffe bzw. Pigmente enthalten.
7. Mittel nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie in eine Folie aus Metall und/oder Kunststoff eingesiegelt sind.

409828/0930

8. Mittel nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es mit einem Textilwaschmittel kombiniert ist, wobei das Waschmittel aus einem flüssigen oder pulverförmigen, vorzugsweise körnigen Gemisch von oberflächenaktiven Waschrrohstoffen, mindestens einem Aufbausalz aus der Klasse der Polymerphosphate, Waschalkalien und Sequestrierungsmittel sowie ggf. Perverbindungen und weiteren üblichen Waschmittelbestandteilen besteht.

409828/0930

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**